ChinaXiv合作期刊

第29卷 第5期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 5
2015 年 5 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH May 2015

表面纳米化硅钢薄带的低温渗硅与参数的影响*

刘 刚[1] 莫成刚[1] 沙玉辉[2] 赵 骧[2] 左 良[2]

1. 东北大学研究院 沈阳 110819
2. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室 沈阳 110819

摘 要 对硅钢依次进行喷丸、冷轧和固体粉末渗硅, 测试了表层的组织、物相和成分。结果表明: 喷丸后硅钢表层产生尺寸为10 nm左右的纳米晶, 91%的冷轧使表层纳米晶的尺寸略有增加。冷轧样品(在硅粉+卤化物中)在500℃即可实现渗硅, 提高渗硅温度或在较高的温度下延长保温时间均能增加化合物层的厚度, 而卤化物的含量影响不大。在较低的温度渗硅后化合物层为单一的Fe_3Si相, 随着温度的升高、时间的延长以及卤化物含量的增加FeSi相的含量提高。

关键词 金属材料, 硅钢, 喷丸, 渗硅, 组织

分类号 TM275 文章编号 1005-3093(2015)05-0359-06

Low-temperature Siliconizing of Silicon Steel Thin Strip with a Nanostructured Surface Layer and Effect of Treatment Parameter

LIU Gang[1**] MO Chenggang[1] SHA Yuhui[2] ZHAO Xiang[2] ZUO Liang[2]

1. Research Academy, Northeastern University, Shenyang 110819, China

2. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China

*Supported by National High Technology Research and Development Program of China No. 2012AA03A505.

Manuscript received August 26, 2014; in revised form November 14, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)83673339, E-mail: gliu@mail.neu.edu.cn

ABSTRACT Silicon steel thin strip was firstly surface shot peened, then cold rolled and finally siliconized by pack cementation process, The microstructural evolution was examined of the steel with the treatment processing. Results show that shot peening can induce the formation of noncrystalline (about 10nm in size) in the top surface layer, the grain size of the noncrystalline increases slightly after cold rolling. A compound layer can be obtained after siliconizing at 500℃ in Si powder+halide on the shot peened and cold roll steel strip, its thickness increases with the increasing temperature and holding time, however on which the halide content exhibits little effect. After siliconizing at lower temperature the compound layer consists of single phase Fe_3Si, and the increase of temperature, holding time and halide content is helpful for the formation of FeSi phase.

KEY WORDS metallic materials, silicon steel, shot peening, siliconizing, structure

硅钢主要用于电机、变压器、继电器和其它电器仪表的铁芯, 其用量占磁性材料总量的90%以上。硅钢的磁性能决定着机电设备的效率和能耗, 当硅含量增加到6.5%(质量分数, 下同)时(称为高硅钢), 具有高磁导率、低铁损和近于零的磁致伸缩系数等优异的综合磁性能[1-3]。因此, 高硅钢是机电设备向高效率、低能耗、小型化和低噪化发展的理想铁芯材料。但是高硅含量也使其室温延伸率接近零[4, 5], 无法用常规的冷轧进行规模化工业生产。目前, 人们已提出了多种制备高硅钢的方法, 如在3%硅钢基板上渗硅-扩散的化学气相沉积(CVD)法[6]和热浸-扩散法[7], 对Fe-6.5%Si合金进行特殊的冶金-加工的特殊轧制法[8]、快凝法[9]、粉末压延烧结法[10]和直接铸造法[11]等。其中只有CVD法可实现小规模连续化生产。

* 国家高技术研究发展计划2012AA03A505资助项目。
2014年8月26日收到初稿; 2014年11月14日收到修改稿。
本文联系人: 刘 刚

chinaXiv:202303.00295v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00295v1

CVD法需要在高温(~1250℃)下、在卤化物含量较高的介质(N_2或Ar+~35V.%$SiCl_4$气体)中对硅钢带渗硅[1, 12], 高温使能耗增大, 而高浓度的卤化物强烈腐蚀设备和钢带表面, 同时还存在后续平整温轧操作复杂、钢带铁量损失大和$FeCl_2$环境污染等问题。迄今在降低渗硅温度和卤化物含量方面已开展了大量的实验研究, 但是效果有限。既然渗硅是环境介质与钢带之间反应与扩散的过程, 如果对钢带的表面结构进行优化, 就有可能简化渗硅条件。而近年来迅速发展的表面纳米化技术, 可以实现金属表面结构的优化。

表面纳米化(SNC)技术能使金属表面发生往复强烈塑性变形而形成纳米-微米梯度结构[13], 其表面纳米晶之间高体积分数的界面可加快表面化学反应并为原子扩散提供通道, 能显著地降低化学处理的温度与时间[14-16]。初步研究表明, 厚2.2 mm的硅钢热轧板实现表面纳米化后, 在550−650℃、卤化物含量为3%的硅粉中即可进行固体渗硅[17], 证明利用表面纳米化简化渗硅条件可行。由于硅钢热轧板的磁性能远低于冷轧板, 为了在冷轧板上实现低温固体渗硅, 并确定渗硅参数的影响, 本文将表面喷丸(SP)和冷轧(CR)结合, 获得大尺寸的具有纳米结构表层的3%硅钢薄带, 再进行不同参数(温度、时间和卤化物含量)的低温渗硅, 通过组织、物相和成分等的分析, 研究在硅钢薄带上进行低温渗硅的可行性、初始条件及渗硅参数的影响。

1 实验方法

实验用材料为厚2.2 mm的3%硅钢热轧板, 其化学成分(质量分数, %)为: Si 3.035, Mn 0.338, Al 0.441, P <0.005, S <0.005, C 0.004, Fe余量。

将板材裁成尺寸为100 mm×50 mm×2.2 mm的样品, 在真空下对样品的双面进行机械振动喷丸(SP), 实验参数为: 弹丸直径8−10 mm, 机械振动频率50 Hz, 弹丸与样品距离15 mm, 处理时间60 min。对喷丸样品进行压下量为91%的室温冷轧(CR), 轧制道次6次, 薄带最终厚度为0.20mm。用3% 盐酸酒精溶液清洗喷丸+冷轧样品的表面, 去除氧化层。用包埋法进行固体渗硅, 参数为: 保温温度为500−700℃, 保温时间为1−8 h, 渗剂组成为硅粉1%−5%卤化物, 升温速度为10°/min。

对样品的表面进行X射线衍射(Pert Pro PW3040/60型, XRD)物相分析。对渗硅样品的横截面进行扫描电镜(JEOL-JSM 6360LV型, SEM)背散射电子像观测, 并用能谱(EDS)附件测试深度方向的硅分布。用场发射电子显微镜(JEOL-JEM2100F型, TEM)观测喷丸和冷轧样品表面和深度方向的微观组织, 样品制备方法: 机械研磨处理表面至待测深度, 再从背侧机械研磨至30 μm厚度, 然后利用离子减薄仪从背面进行单侧减薄, 至样品穿孔止。

2 结果和讨论

2.1 表面纳米化的结构特征

图1给出了喷丸样品表面及20 μm深度的TEM像及其对应的选区电子衍射(SAED)谱。喷丸后在表面产生了纳米晶(nc), 晶粒尺寸约为10 nm, SAED上均匀的衍射环表明纳米晶取向为随机分布(图1a); 在距处理表面20 μm的深度, 晶粒尺寸约为100 nm, SAED上环状不连续分布的衍射斑表明晶粒之间有中等到大角度的取向差(图1b)。TEM观测可见, 喷丸使样品表面形成了取向呈随机分布的纳米晶, 纳米晶层的厚度约为20 μm。这种梯度结构与表面机械研磨处理的工业纯铁相似[18]。

图2给出了喷丸+冷轧样品表面及20 μm深度的TEM像及其对应的SAED谱。喷丸样品再经过冷轧后表面仍为纳米晶, 但尺寸有所增大(约20nm), SAED上均匀的衍射环表明纳米晶取向仍为随机分布(图2a); 在距表面20 μm深度处的显微组织为亚微

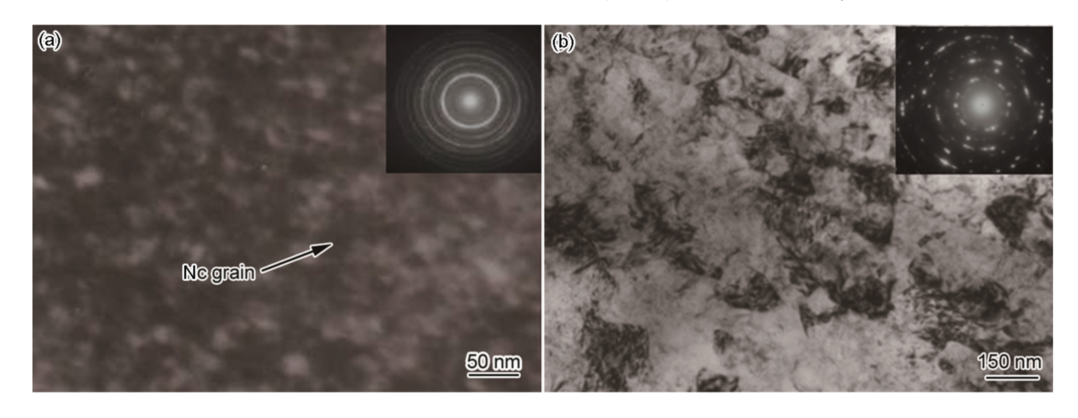


图1 喷丸样品表面和20 μm深度的TEM像和SAED谱

Fig.1 TEM images and corresponding SAED of surface (a) and 20μm deep of the sample after SP (b)

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00295v1

晶/位错胞, 尺寸为100−300 nm, SAED上无规则分布的衍射斑表明亚微晶/位错胞之间有小角度的取向差(图2b)。

对比图1和2可见, 喷丸使样品表面形成了纳米晶, 再经过冷轧后样品表面仍为纳米晶, 但晶粒尺寸略有增加。其原因是, 喷丸样品沿深度方向形成了梯度结构, 而冷轧使部分次表层尺寸略大的晶粒出现在表面; 在20 μm深度处喷丸样品为具有中等到大角度取向差的纳米晶, 而冷轧样品为具有小角度取向差的亚微晶/位错胞, 且尺寸显著增大。这表明, 冷轧能够将喷丸样品表面的纳米晶组织保留下来, 但是使深度方向梯度结构的变化增大。

2.2 渗硅的初始条件

在以硅粉为硅源的固体渗硅中卤化物是必不可少的催化剂, 但同时也会腐蚀设备和钢带。因此, 在固体渗硅时卤化物的含量应随着温度的提高而减少。图3给出了喷丸+冷轧样品渗硅后横截面形貌及硅沿深度的分布。经过500℃、4 h渗硅后样品表面形成了厚度约为3 μm的化合物层, 用SEM的EDS附件可测出表面的硅含量明显增加(约为11.89%)。随着深度的增加化合物层内硅含量变化不大, 而在化合物层/基体的界面处硅含量急剧下降到与基体相同(图3a)。经过550℃、4 h渗硅后样品表面化合物层的厚度约为16 μm, 表面的硅含量为15.48%。随着深度的增加化合物层内硅含量略下降, 并在化合物层/基体的界面处, 急剧下降至与基体相同(图3b)。

图4给出了样品处理前后表层的XRD谱。原始热轧板为单一的α-Fe(图4a), 喷丸后衍射峰因晶粒细化和微观应变增加而显著宽化(图4b)。冷轧后衍射峰宽度减小, 因为X射线具有一定的穿透深度, 表面的纳米晶尺寸略有增加, 同时深度方向的晶粒尺寸迅速增大; 另外, 衍射峰的相对强度也发生了明显的变化, 说明冷轧引起了晶粒织构的改变(图4c)。采用粉末包埋法在硅粉+5%卤化物中对喷丸+冷轧样品进行500℃、4 h的渗硅, 其表面的XRD谱仍以α-Fe为主, 另有较弱的Fe_3Si相衍射(图4d)。在硅粉+3%卤化物中进行550℃、4 h的渗硅, 其表面

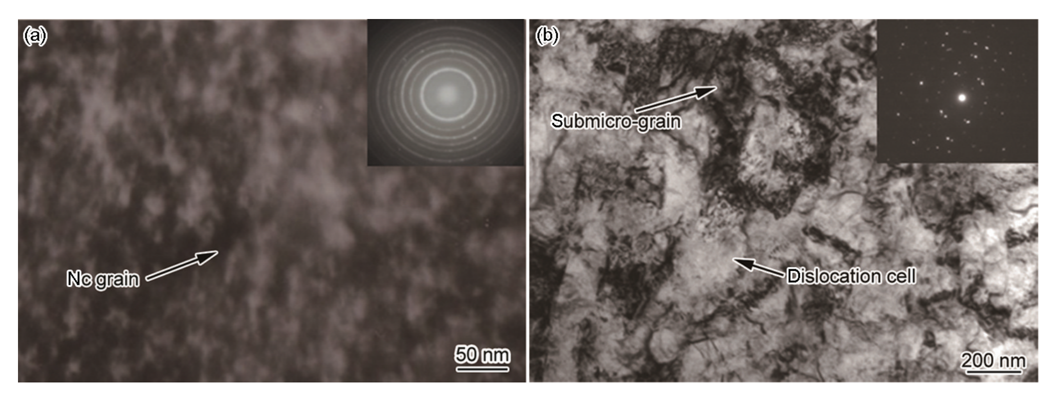


图2 喷丸+冷轧样品表面和20 μm深度的TEM照片和SAED谱

Fig.2 TEM images and corresponding SAED of surface (a) and 20 μm deep of the sample after SP and CR (b)

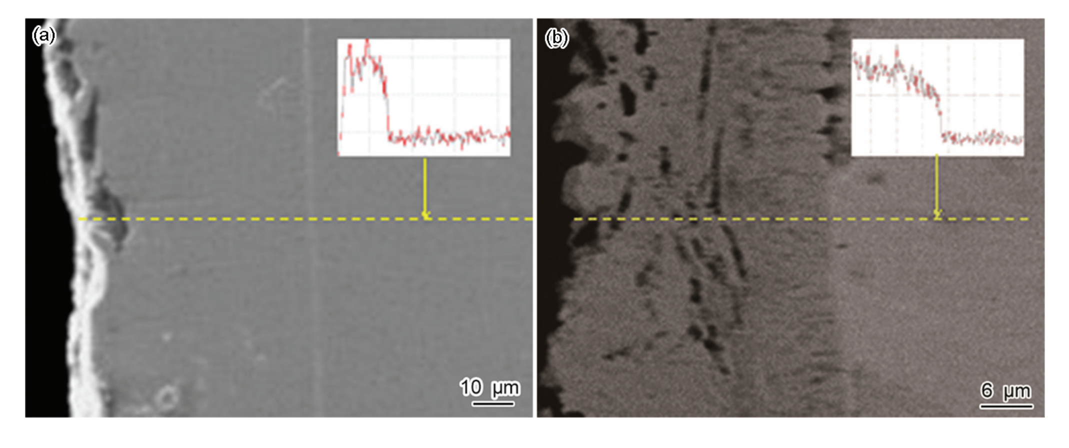


图3 喷丸+冷轧样品渗硅后横截面的形貌和沿深度方向硅的分布

Fig.3 Cross-sectional SEM observations of the SP+CR sample after the siliconizing in Si+5% halide at 500℃ for 4 h (a) and in Si+3% halide at 550℃ for 4 h (b), the insets show the Si distributions along the depth

ChinaXiv合作期刊

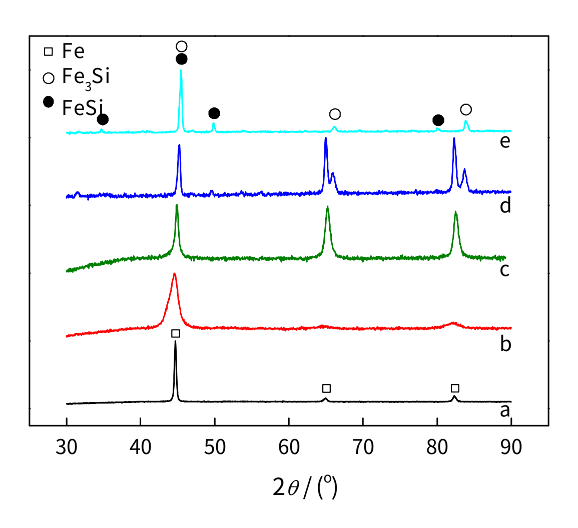


图4 样品表面的XRD谱

Fig.4 XRD patterns of surface layer of original (a), SP (b) SP+CR (c) samples, and the SP+CR samples after siliconizing in Si+5% halide at 500℃ for 4 h (d) and in Si+3% halide at 550℃ for 4 h (e)

XRD谱的α-Fe衍射峰完全消失, 同时出现了Fe_3Si和FeSi相(图4e)。

由此可见, 将喷丸与冷轧结合得到的具有纳米结构表层的硅钢薄带可以进行固体渗硅, 渗硅的初始温度为500℃左右, 初始化合物层的物相是Fe_3Si, EDS测得表面的硅含量为11.89%, 略低于Fe_3Si的硅含量(14.29%)。这是由于初始化合物层的厚度较小, 在XRD穿透的深度内同时存在着化合物层和一部分基体的α-Fe。随着渗硅温度的提高化合物层厚度显著增大, 并开始出现FeSi相, 表面的硅含量达到15.48%, 介于Fe_3Si和FeSi相成分(33.33%)之间, XRD物相分析与EDS成分测试结果完全吻合。

2.3 渗硅参数的影响

固体渗硅的初始温度为500℃左右, 而钢铁表面纳米结构长大的温度始于650℃[19], 因此确定渗硅温度为550-700℃。经过不同参数的固体渗硅后分别对样品的横截面进行SEM形貌观察和EDS成分分析, 对表面进行XRD物相分析, 以研究渗硅参数温度(T)、时间(t)和卤化物含量(x)对化合物层的厚度和物相的影响。

图5给出了渗硅参数对化合物层厚度的影响柱状图, 可见提高渗硅温度均能明显地增加化合物层的厚度(图5a), 特别是在卤化物含量略高时(如3%)。这表明, 温度是影响化合物层厚度的关键因素。延长保温时间有助于硅的扩散, 但在较低的温度下(如600℃)硅扩散较慢, 延长保温时间的作用有限。只有在较高温度下(如650℃)硅扩散较快时, 保温时间的作用才明显(图5b)。在不同的温度下增加

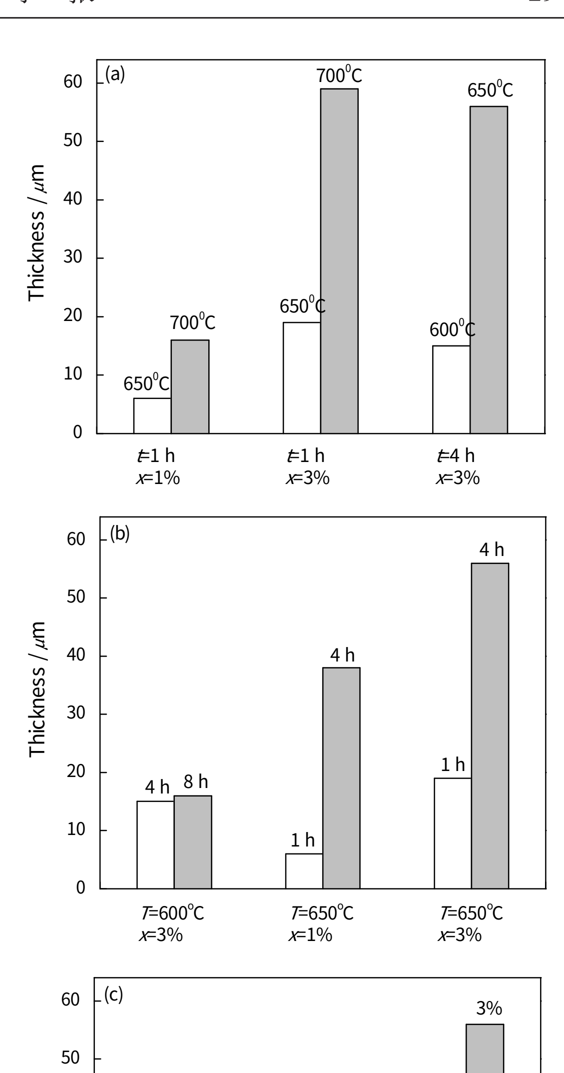


图5 渗硅参数对喷丸+冷轧样品化合物层厚度的影响

Fig.5 Effects of siliconizing parameters on the thickness of compound layer of the SP+CR samples (a) temperature , (b) duration and (c) content of halide (%, mass fraction)

卤化物的含量对化合物层的厚度影响不大(图5c), 因为卤化物易引起薄带和设备腐蚀。因此, 在渗硅存有进一步降低卤化物含量的可能性。

图6给出了渗硅参数对化合物层物相的影响。总体上, 在较低温度(如550℃和600℃)下化合物层为单一的Fe_3Si相; 随着温度的提高(如650℃)硅扩散加快, 当作为催化剂的卤化物含量较低(如1%)时, 由于渗硅剂中活性硅的浓度相对较低只能形成

chinaXiv:202303.00295v1

ChinaXiv合作期刊

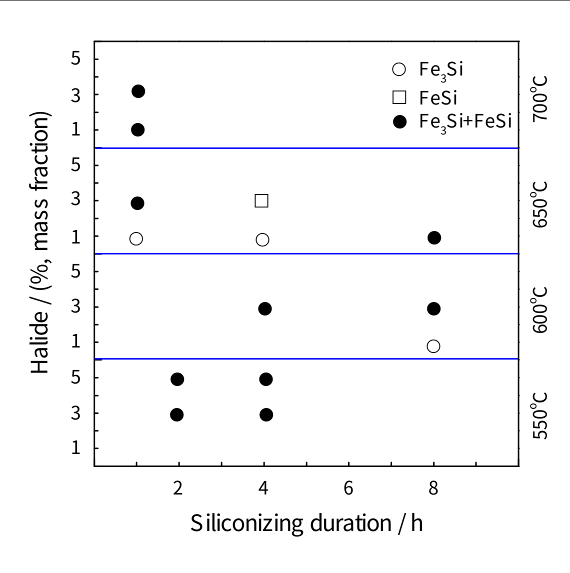


图6 喷丸+冷轧样品经过不同参数渗硅后表面的物相

Fig.6 Phase composition of the top surface layer of the SP+CR sample after siliconizing for different parameters

Fe_3Si相。随着卤化物含量的增加(如3%)渗硅剂中活性硅的浓度增大, 化合物层可同时形成Fe_3Si和FeSi相; 当温度、时间和卤化物含量均时较高(如分别为650℃、4 h和3%)时因渗硅剂中活性硅浓度较高且硅扩散加快, 表层形成的Fe_3Si相因硅含量的增加而转变为FeSi相。

综上可见, 将喷丸与冷轧结合获得的表面纳米化硅钢薄带可以实现低温渗硅。与CVD渗硅相比, 建立在表面纳米化基础上的固体低温渗硅优势在于: 使渗硅温度由~1250℃降低至550~700℃, 降低了能耗; 将卤化物的含量由~35%(体积分数)降低至1~5%, 显著地减少了基板和设备的腐蚀、环境污染; 作为硅源的硅粉能连续使用, 可避免CVD渗硅法存在的硅源随气体的流失。由此可见, 利用表面纳米化简化硅钢的渗硅操作是可行的。

3 结　论

1. 硅钢喷丸后在表层形成尺寸为10 nm左右的纳米晶, 再经过91%的冷轧后表面组织仍为纳米晶, 但是晶粒尺寸略有增大, 且深度方向梯度结构的变化增大。

2. 经喷丸和冷轧的硅钢样品在硅粉+卤化物中在500°C渗硅即可形成化合物层, 提高渗硅温度或在较高的温度下延长保温时间均能显著地增加化合物层厚度, 卤化物含量的影响不大。

3. 在较低的温度下渗硅后化合物层为单一的Fe_3Si相, 随着温度和卤化物含量的提高化合物层由FeSi和Fe_3Si两相组成, 并在温度、时间和卤化物含量均较高时形成单一的FeSi相。

参 考 文 献

1 H. Haiji, K. Okada, T. Hiratani, M. Abe, M. Ninomiya, Magnetic properties and workability of 6.5% Si steel sheet, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **160**, 109(1996)

2 Y. F. Liang, F. Ye, J.P. Lin, Y. L. Wang, G. L. Chen, Effect of annealing temperature on magnetic properties of cold rolled high sillcon steel thin sheet, Journal of Alloys and Compounds, **491**, 268(2010)

3 T. P. P. Phway, A. J. Moses, Magnetostriction trend of non-oriented 6.5% Si-Fe, Journal of Magnetism and Magnetic Materia1s, **320**, 611(2008)

4 T. Ros-Yáñez, D. Ruiz, J. Barros, Y. Houbaert, R. Colás, Study of deformation and aging behaviour of iron-silicon alloys, Materials Science Engineering, A**447**, 27(2007)

5 B. Viala, J. Degauque, M. Fagot, M. Baricco, E. Ferrara, F. Fiorillo, Study of the brittle behaviour of annealed Fe-6.5wt Si ribbons produced by planar flow casting, Materials Science and Engineering, **212**, 62(1996)

6 Y. Takada, M. Abe, S. Masuda, J. Inagaki, Commercial scale production of Fe-6.5wt.% Si sheet and its magnetic properties, Journal of Applied Physics, **64**, 5367(1988)

7 T. Ros-Yáñez, Y. Houbaert, V. G. Rodrıguez, High-silicon steel produced by hot dipping and diffusion annealing, Journal of Applied Physics, **91**, 7857(2002)

8 LIN Junpin, YE Feng, CHEN Guoliang, WANG Yanli, LIANG Yongfeng, JIN Jinan, LIU Yan, Fabrication technology, microstructures and properties of Fe-6.5wt.%Si alloy sheets by cold rolling, Frontier Science, **2**, 13(2007)
(林均品, 叶 丰, 陈国良, 王艳丽, 梁永锋, 金吉男, 刘 艳, 6.5Wt% Si高硅钢冷轧薄板制备工艺、织构和性能, 前沿科学, **2**, 13(2007))

9 N. Tsuya, K. I. Arai, Magnetostriction of ribbon-form amorphous and crystalline ferromagnetic alloys, Journal of Applied Physics, **50**, 1658(1979)

10 K. Kusaka, T. Imaoka, T. Kondo, Relationship between properties and Si-content sintering conditions of Fe-Si type magnetic alloys, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **47** (2), 195(2000)

11 J. S. Shin, Z. H. Lee, T. D. Lee, E. J. Lavernia, The effect of casting method and heat treating condition on cold workability of high-Si electrical steel, Scripta Materialia., **45**, 725(2001)

12 S. C. Combe, S. Audisio, J. Degauque, J. L. Porteseil, E. Ferrara, M. Pasquale, F. Fiorillo, The magnetic properties of Fe-Si 6.5wt% alloys obtained by a $SiCl_4$-based CVD process, Journal Magnetism and Magnetic Materials, **160**, 151(1996)

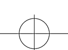
13 K. Lu, J. Lu, Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition, Materials Science Engineering, A**375**, 38(2004)

14 W. P. Tong, N. R. Tao, Z. B. Wang, J. Lu, K. Lu, Nitriding iron at lower temperatures, Science, **289**, 686(2003)

15 W. P. Tong, Z. Han, L. M. Wang, J. Lu, K. Lu, Low-temperature nitriding of 38CrMoAl steel with a nanostructured surface layer induced by surface mechanical attrition treatment, Surface & Coatings Technology, **202**, 4957(2008)

16 Z. B. Wang, N. R. Tao, W. P. Tong, J. Lu, K. Lu, Defusion of chro-

chinaXiv:202303.00295v1



ChinaXiv合作期刊

mium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment, Acta Materialia, **51**, 4319(2003)

17 MO Chenggang, LIU Gang, HUANG Pu, ZUO Liang, Siliconizing behavior in surface nanostructure of non- grain oriented silicon steel, Iron and Steel, **47**(3), 65(2012)
(莫成刚, 刘 刚, 黄 璞, 左 良, 无取向硅钢表面纳米结构的渗硅行为, 钢铁, **47**(3), 65(2012))

18 N. R. Tao, Z. B. Wang, W. P. Tong, M. L. Sui, J. Lu, K. Lu, An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment, Acta Materialia, **50**, 4603 (2002)

19 WANG Aixiang, LIU Gang, ZHOU Lei, WANG Ke, YANG Xiaohua, LI Ying, Thermal stability of structure and hardness of the surface layer of 316L stainless steel after surface mechanical attrition treatment, Acta Metallurgica Sinica, **41**(6), 577(2005)
(王爱香, 刘 刚, 周 蕾, 王 科, 杨晓华, 李 瑛, 表面机械研磨处理316L不锈钢表层结构及硬度的热稳定性, 金属学报, **41**(6), 577(2005))

chinaXiv:202303.00295v1

